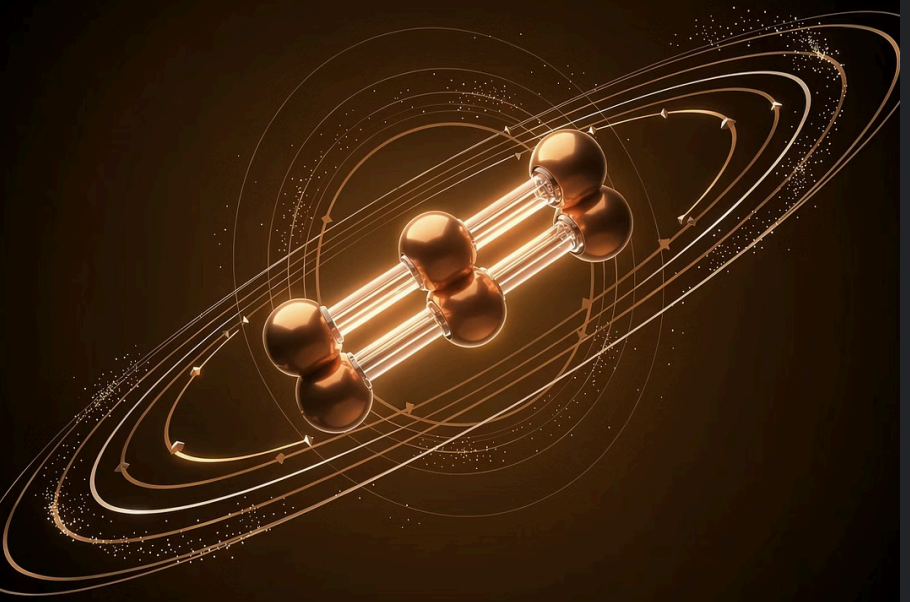


# Alkinlere Katılma Tepkimeleri

Ders Sunumu

TERADİGMA

# Alkin Nedir?

Karbon atomları arasında **üçlü bağ** (C≡C) bulunan organik moleküllerdir.

## Enerji Deposu

Bu üçlü bağ, gerilmiş bir yay gibi yoğun enerji depolar

## En Basit Alkin

Asetilen ($C_2H_2$) — dümdüz, çubuk gibi bir molekül

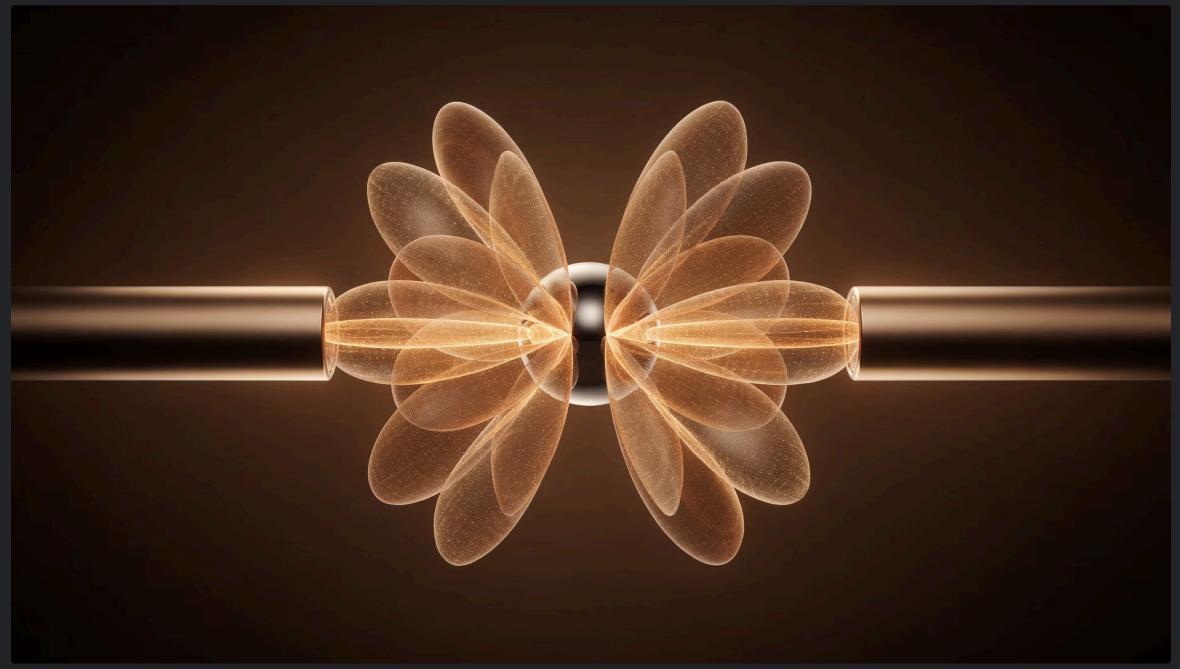
## Bağ Enerjisi

Üçlü bağın toplam enerjisi yaklaşık 837 kJ/mol; tekli ve ikili bağlardan çok daha yüksek

🤔 **Neden düşünelim?** Karbon atomları arasındaki bu bağın enerjisi biraz daha zayıf veya biraz daha güçlü olsaydı ne olurdu?

# sp Hibritleşmesi: Alkinin İç Mimarisi

Karbon, üçlü bağ kurmadan önce kendi orbitallerini yeniden düzenler — buna **sp hibritleşmesi** denir.



01

## Orbital Karışımı

1 s orbitali + 1 p orbitali karışarak 2 adet sp hibrit orbitali oluşturulur

02

## Lineer Konum

Bu iki orbital, birbirini iterek 180 derecelik açıyla — dümdüz lineer — konumlanır

03

## Kalan p Orbitalleri

Geri kalan 2 p orbitali hibritleşmeye katılmadan, bu eksenin dik iki yönünde konumlandırılır

# Sigma ve Pi Bağları: Üçlü Bağın Anatomisi

Alkinlerdeki üçlü bağ, aslında üç ayrı bağdan oluşturulmuş bir pakettir.

## Sigma (σ) Bağı

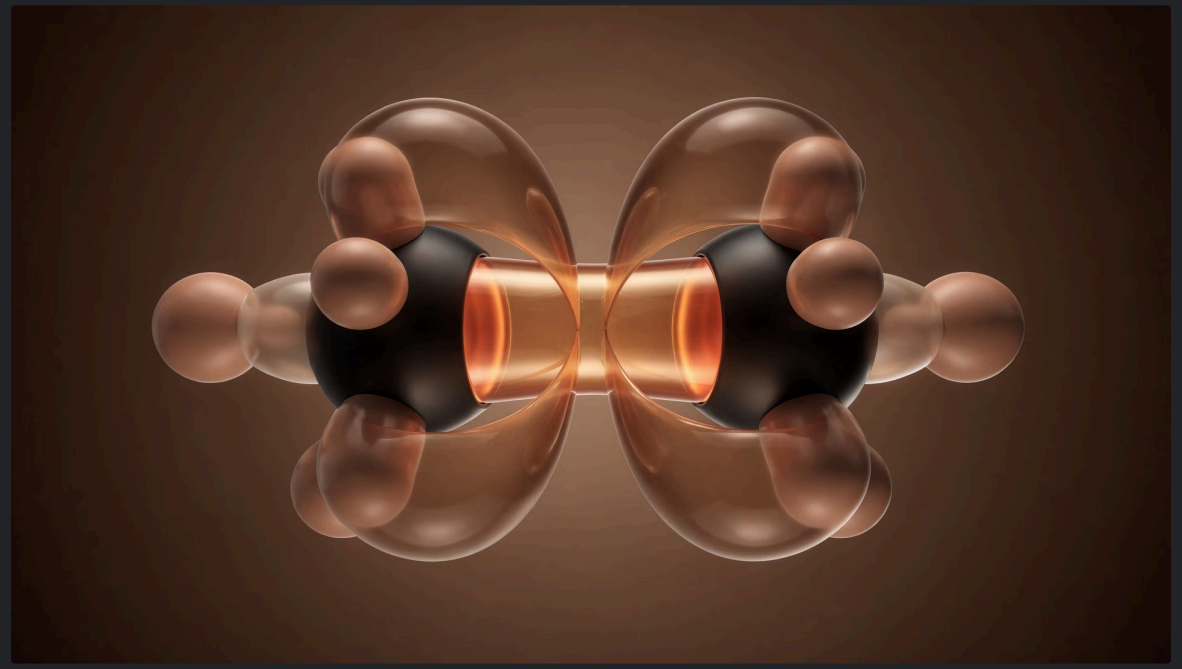
İki karbon hibrit orbitalleri uç uca örtüşür — el sıkışır gibi sıkı, doğrudan bağ

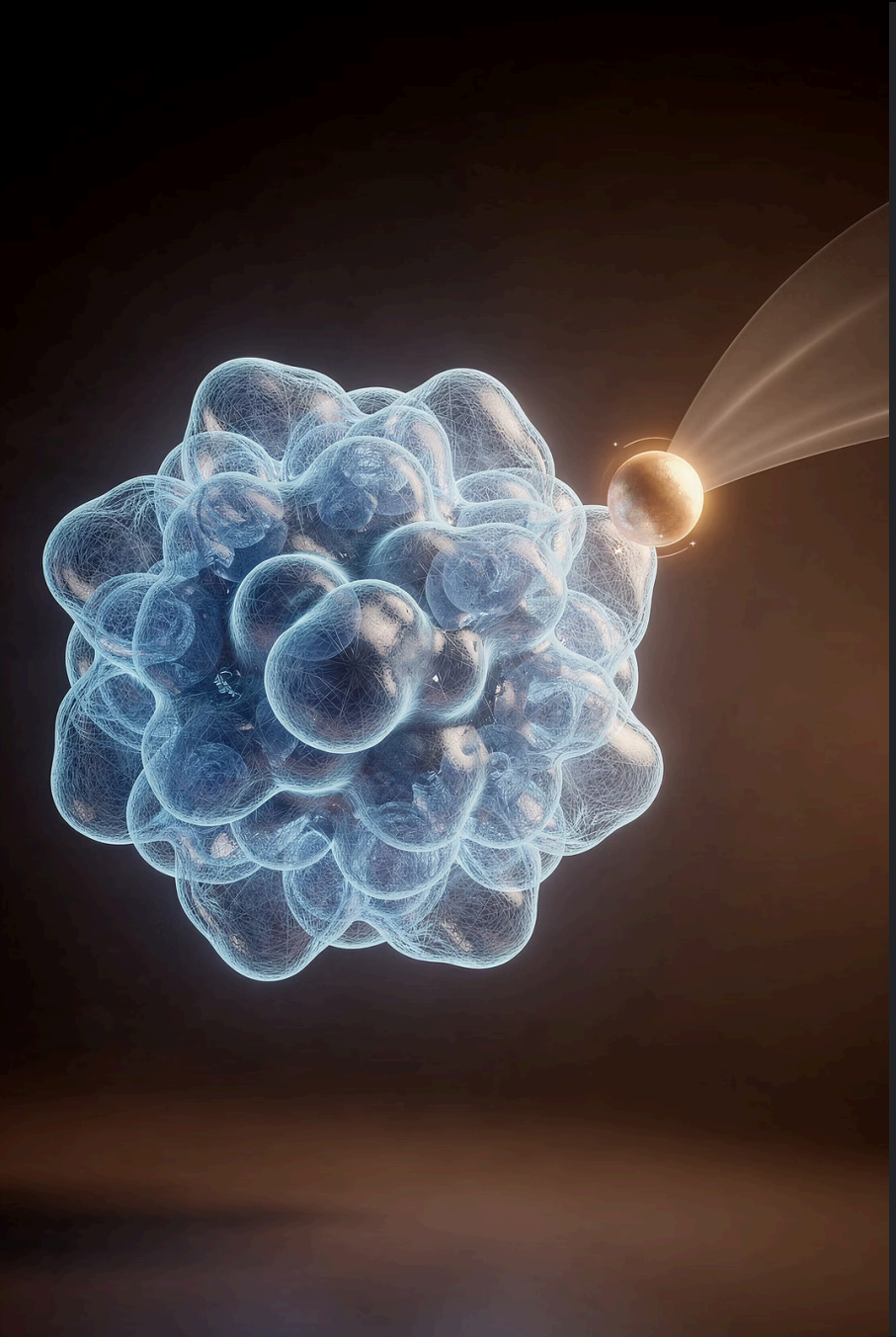
## Pi (π) Bağları

Dik duran p orbitalleri yan yana gelir — omuzlar birbirine değiyormuş gibi daha gevşek örtüşme

## Bağ Sayısı

Alkinlerde 1 sigma + 2 pi bağı bulunur; pi bağları kırılmaya çok daha yatkındır





# Pi Elektronları: Cazip Bir Hedef

Pi bağlarındaki yoğun elektron bulutu, elektron arayan maddeler için adeta bir davetiyedir.

## Elektrofil

Elektron arayan maddelere **elektrofil** denir

## Yavaş Tepkime

Alkinler elektrofillere karşı neden alkenlere (çift bağlılara) göre daha yavaş tepkime verir?

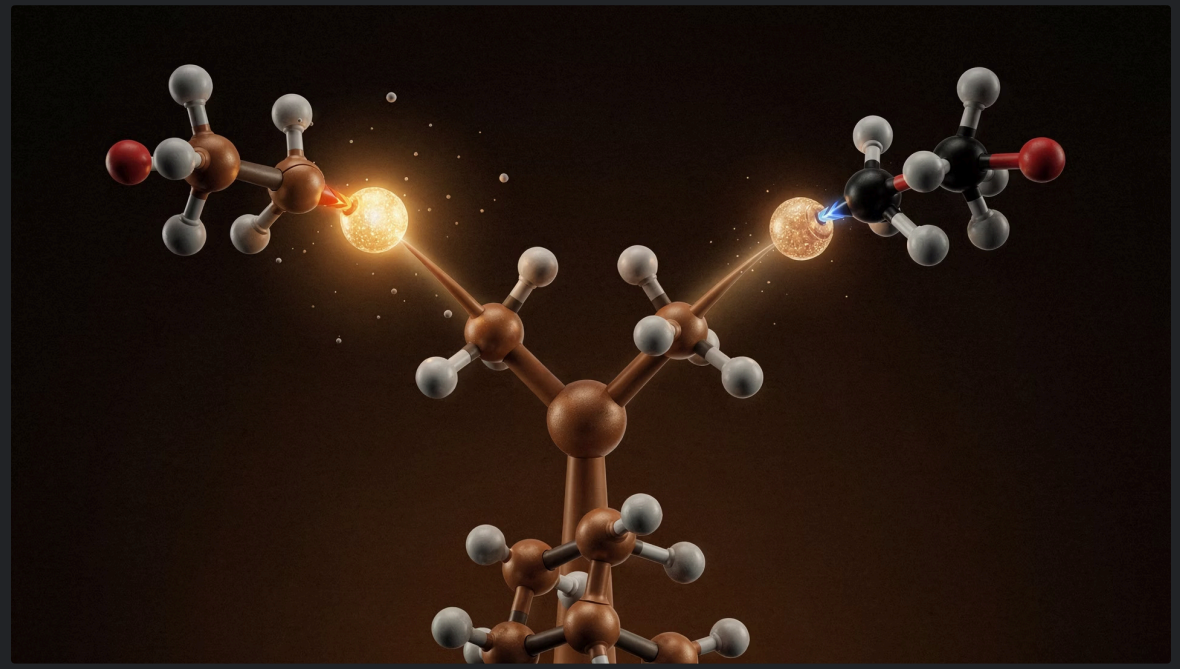
## Vinil Katyonu

Tepkime sırasında oluşan ara ürün olan **vinil katyonu** çok kararsızdır — bu kararsızlık, bir emniyet freni gibi işler

> 🤔 **Neden düşünelim?** Bu fren mekanizması olmasaydı, vücudumuzdaki moleküller ne kadar güvende olurdu?

# HX Katılması: Hidrojen Halojenürlerin Alkine Eklenmesi

HCl veya HBr gibi bir molekül alkine yaklaştığında tepkime iki adımda gerçekleşir.



01

## Proton Yakalanması

Önce $H^+$ (proton), alkinin pi elektronlarına yakalanır ve bir karbona bağlanır

02

## Halojenür Bağlanması

Ardından halojenür iyonu ($Cl^-$ veya $Br^-$) diğer karbona bağlanır

03

## Yol Ayrımı

Peki $H^+$ hangi karbona gidecek? Alkin asimetrikse bu bir "yol ayrımı"dır

# Markovnikov Kuralı: Zengine Daha Çok Verilir

Asimetrik bir alkinde HX katılırken H atomu nereye bağlanacağı, **Markovnikov Kuralı** ile belirlenir.

### H Atomu

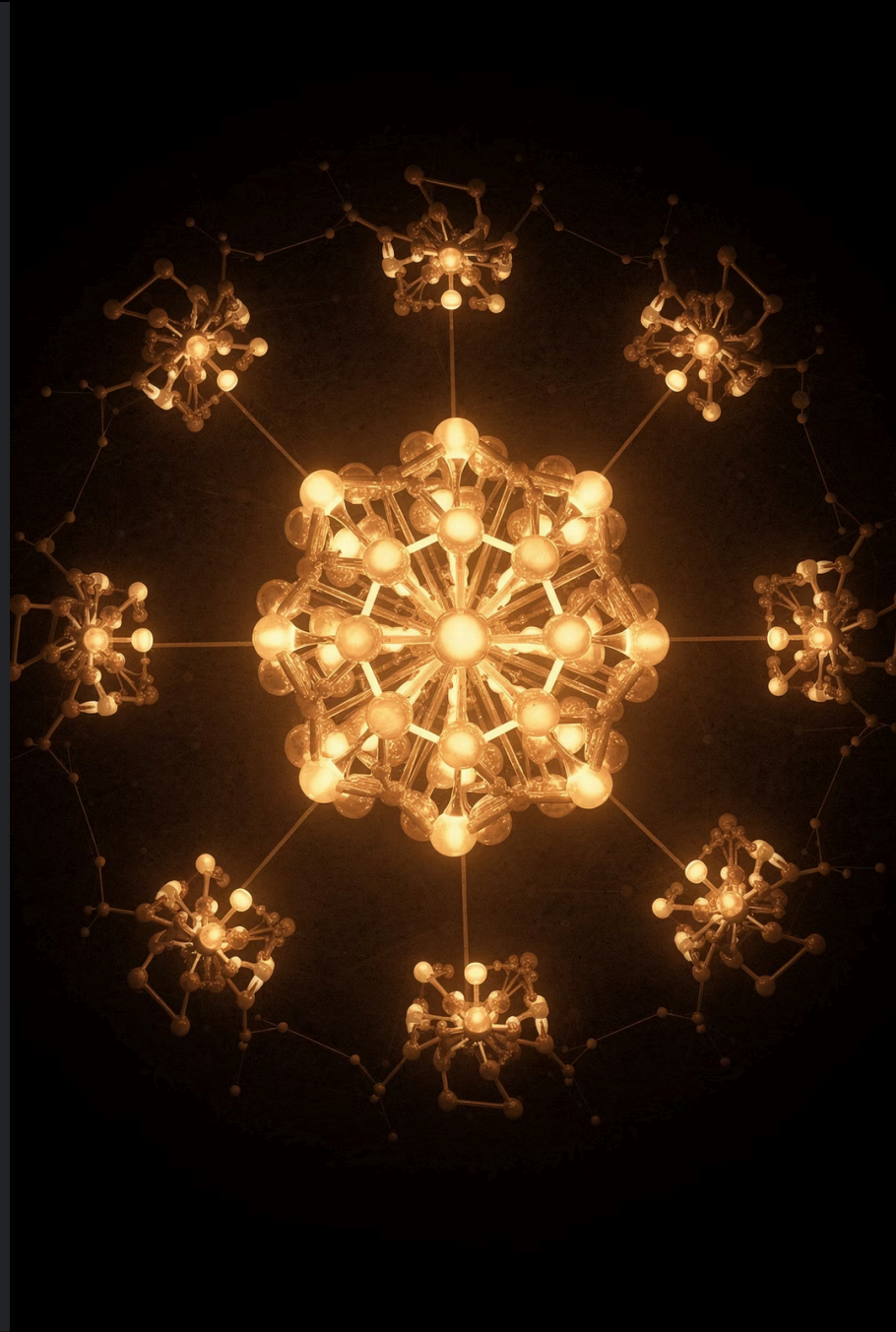
H atomu, halihazırda daha fazla H taşıyan karbona bağlanır

### X İyonu

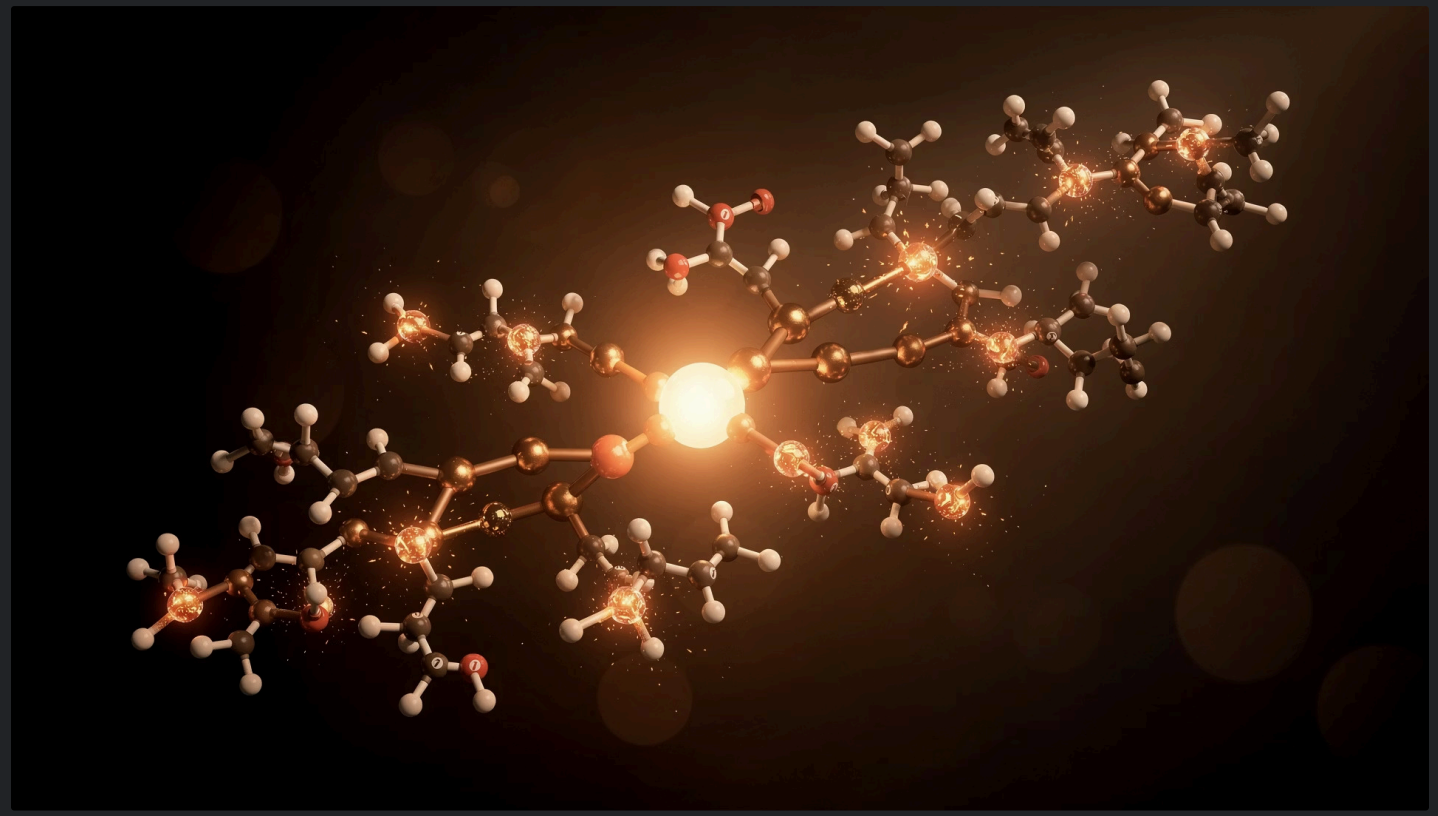
X iyonu ise daha çok karbon grubuna komşu olan karbona gider

### Neden?

O karbonda oluşacak pozitif yük (karbokatyon), komşularıyla paylaşılarak daha kararlı hale getirilir — tıpkı ağır bir yükü dostlarıyla birlikte taşımak gibi



# Anti-Markovnikov: Kuralın İstisnası



Ortama peroksit (ROOR) gibi radikal oluşturucu maddeler eklenirse tepkime farklı bir mekanizmadan yürür.

## Radikalik Mekanizma

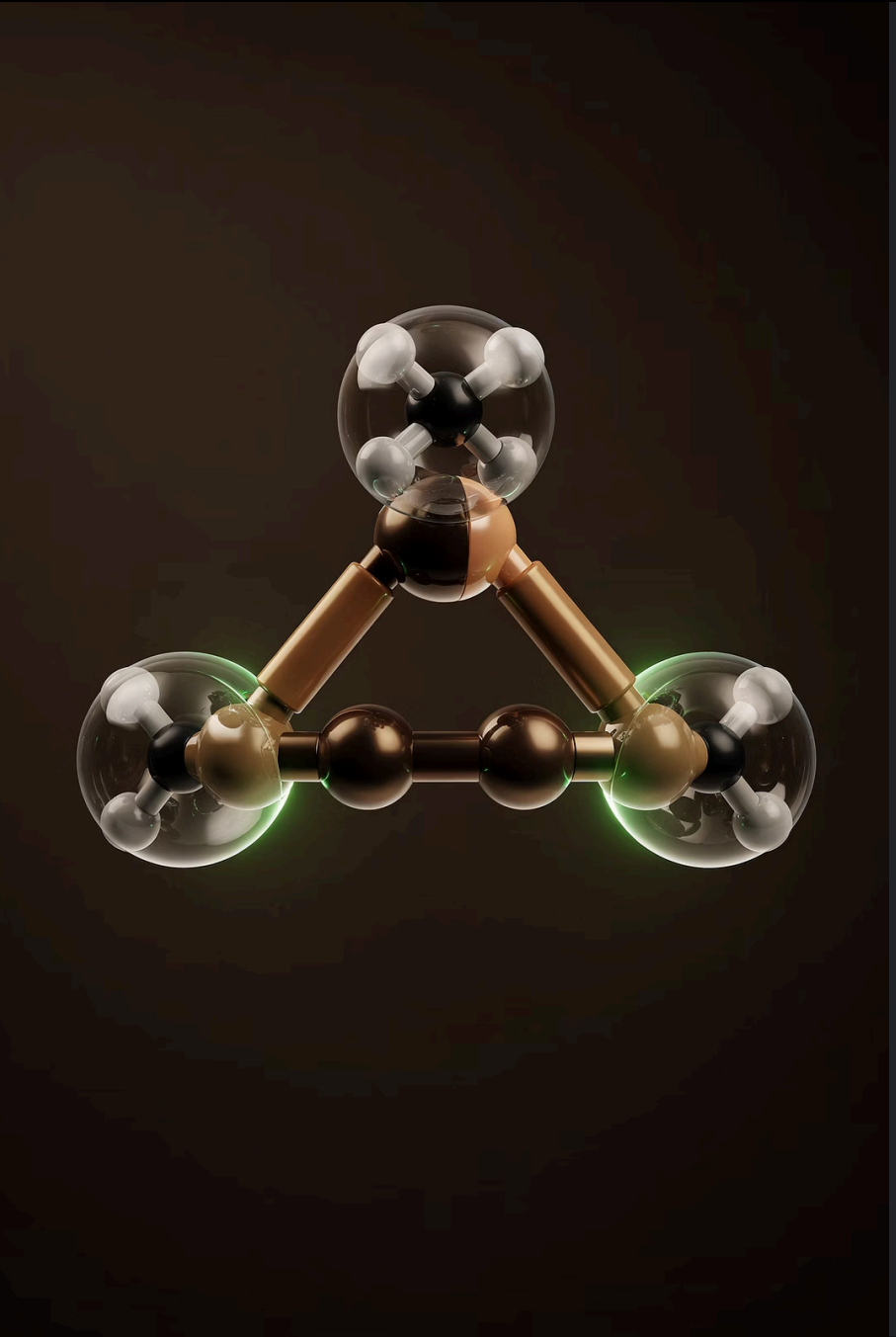
İyonik mekanizma yerine **radikalik mekanizma** devreye girer

## Ters Sonuç

Sonuç, Markovnikov kuralının tam tersidir: X atomu daha çok H taşıyan karbona bağlanır

## Değişen Ama Kurallı

Dış şartlar değişince maddenin davranış kalıbının da değiştiğini — ama yine belirli bir kurala uyarak değiştiğini — gösterir



# Halojenlerin Katılması: Köprülü Yapı ve Anti Katılma

$Cl_2$ veya $Br_2$ alkine katıldığında geometri belirleyici rol oynar.

1

## Köprülü Halonyum İyonu

Halojen molekülü önce üçlü bağla etkileşip **köprülü halonyum iyonu** adlı üçgen yapı oluşturur

2

## Yüz Kapanır

Bu köprü, molekülün bir yüzünü kapatır

3

## Arka Kapı Girişi

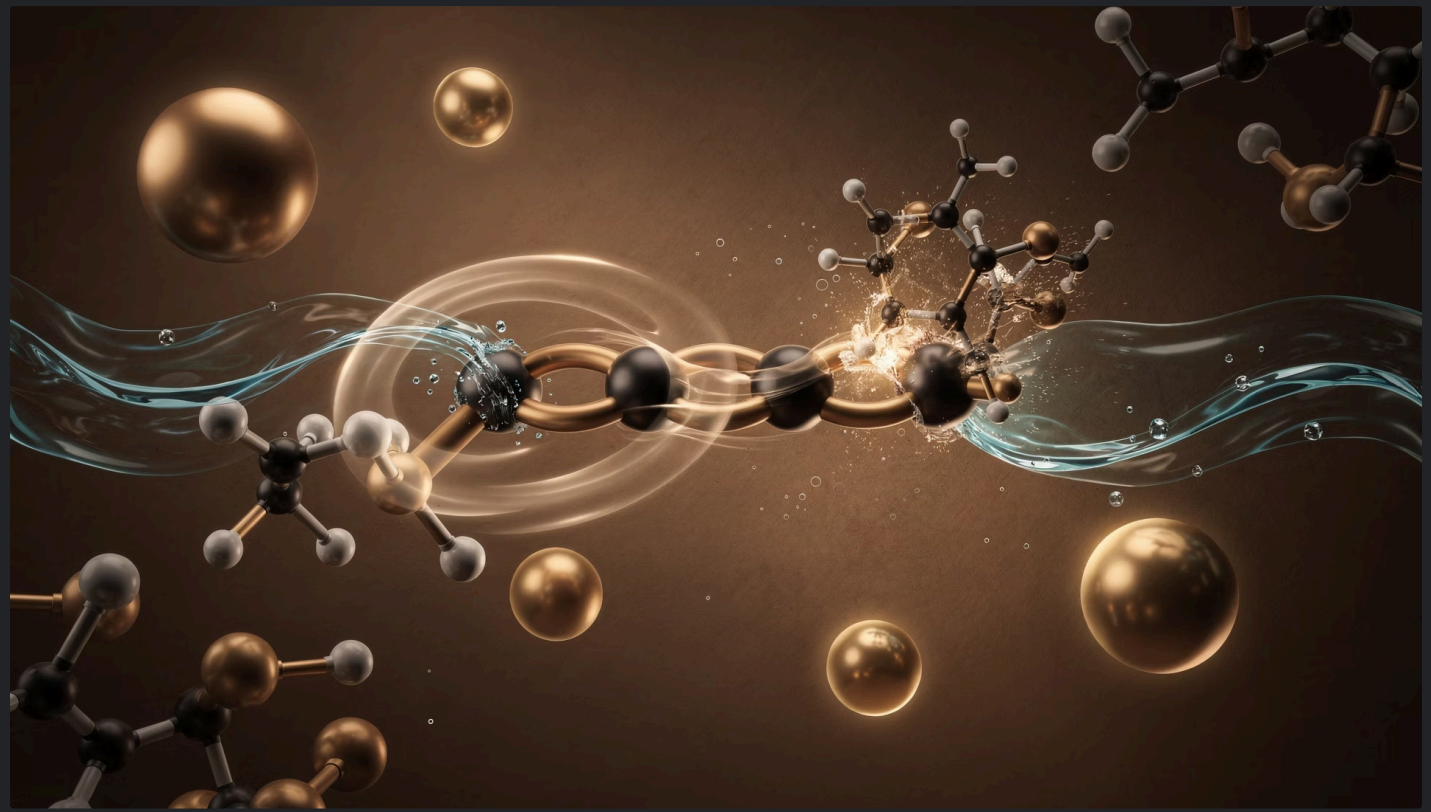
Negatif halojenür iyonu, kapalı yüzden giremez; mecburen zıt taraftan — **arka kapıdan** — girer

4

## Trans Konumu

Sonuç: İki halojen atomu molekülün karşı taraflarına (trans konumuna) yerleştirilir

# Suyun Katılması: Hidratasyon Tepkimesi



Su molekülünün alkine eklenmesi için bir katalizöre ihtiyaç duyulur; genellikle $HgSO_4$ ve $H_2SO_4$ bu görevi üstlenir.

01

## Markovnikov Uygulaması

OH grubu, daha çok karbon grubuna komşu karbona; H ise diğerine bağlanır

02

## Enol Oluşumu

Ortaya çıkan ilk ürün **Enol** (Vinil Alkol) yapısıdır

03

## Dönüşüm Başlar

Ancak enol kararlı değildir — hemen bir dönüşüm başlar

# Keto-Enol Totomerleşmesi: Molekülün Kılık Değiştirmesi

Enol, oluştuğu andan itibaren daha kararlı bir forma doğru akar.

## H Atomu Göçü

Oksijen üzerindeki H atomu komşu karbona göç eder

## Bağ Dönüşümü

Eş zamanlı olarak C=C bağı kırılır, C=O bağı oluşturulur

## Kararlı Form

Ortaya çıkan **keton** (veya aldehit) formu çok daha kararlıdır

Neden? C=O bağı, C=C bağından çok daha güçlüdür — su nasıl yüksekten aşağıya akarsa, sistem de yüksek enerjiden düşük enerjiye akar.

# DNA ve Keto-Enol Dengesi: Yaşamın Kararlılığı

DNA'nın bazları (Adenin, Guanin, Sitozin, Timin) normalde **keto** formunda tutulur.

## Doğru Eşleşme

Keto formu, doğru hidrojen bağı düzenini sağlar: A-T ve G-C eşleşmeleri hatasız işler

## Mutasyon Riski

Bir baz nadiren enol formuna dönüşürse, yanlış eşleşme gerçekleşir — bu bir **mutasyon**dur

## Kaos Senaryosu

Keto formu yeterince kararlı olmasa, DNA sürekli kılık değiştirirdi ve genetik bilgi kaosa sürüklenirdi

# DNA Dengesindeki Hassas Ayar

Keto ve Enol formları arasındaki enerji farkı, yaşamın sürdürülebilirliği için kritik bir noktada tutulmaktadır.

## Fark Çok Küçük Olsaydı

Bazlar sürekli form değiştirirdi → DNA kararlı bir yapı kuramazdı → "Hata felaketi" yaşanırdı

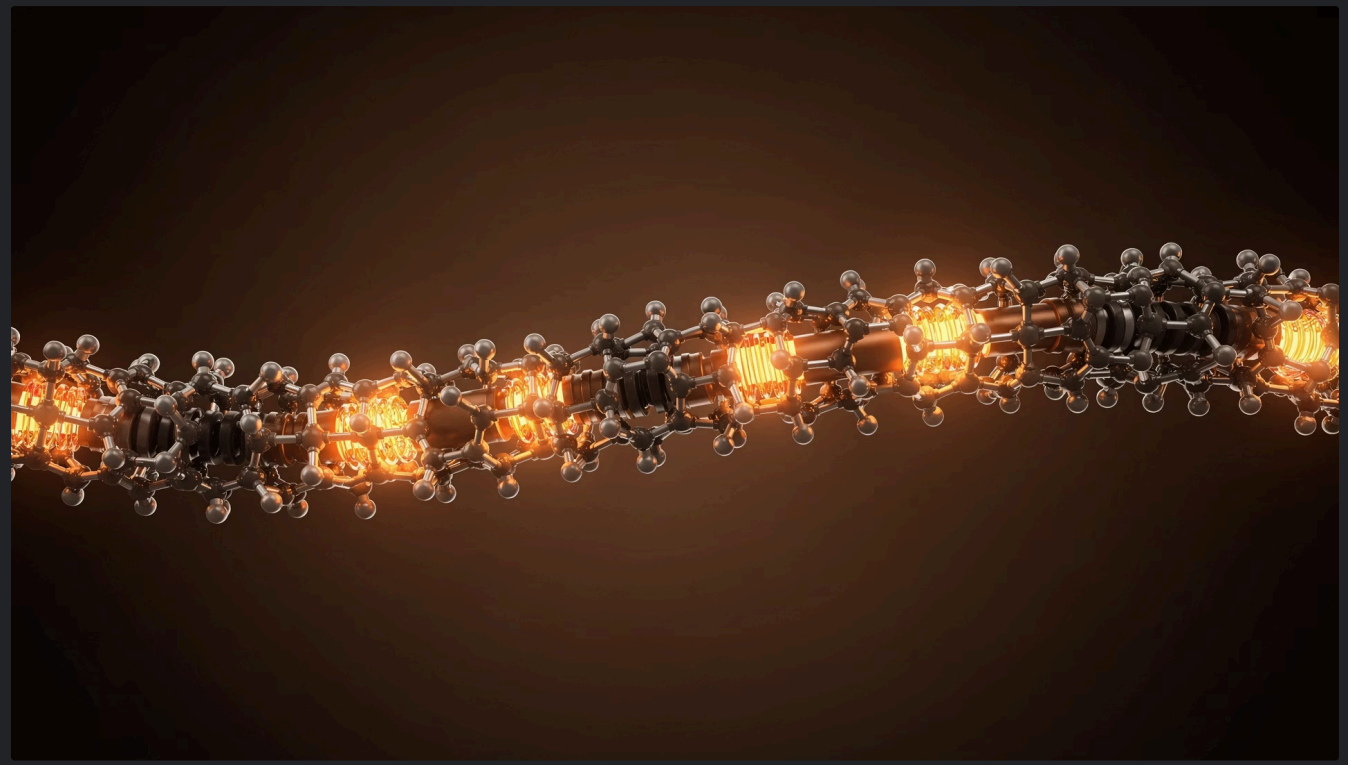
## Fark Çok Büyük Olsaydı

Hiçbir esneklik olmazdı, biyolojik çeşitlilik de sekteye uğrardı

## Mükemmel Ayar

Bu denge, yaşamın varlığı için tam olması gerektiği yerde ayarlanmıştır

# Endüstriyel Dönüşüm: PVC'nin Yolculuğu



Asetilen ve HCl, ayrı ayrı zararlı maddelerdir — ama kontrollü bir tepkimeyle başka bir şeye dönüştürülürler.

Zararlı hammaddelerden güvenli ve dayanıklı bir malzeme inşa edilmesi, maddenin içindeki potansiyelin ortaya çıkarılmasıdır.

01

## Vinil Klorür Monomeri

Asetilen + HCl → **Vinil Klorür Monomeri (VCM)**: Üçlü bağ açılır, HCl eklenir, ikili bağ oluşur

02

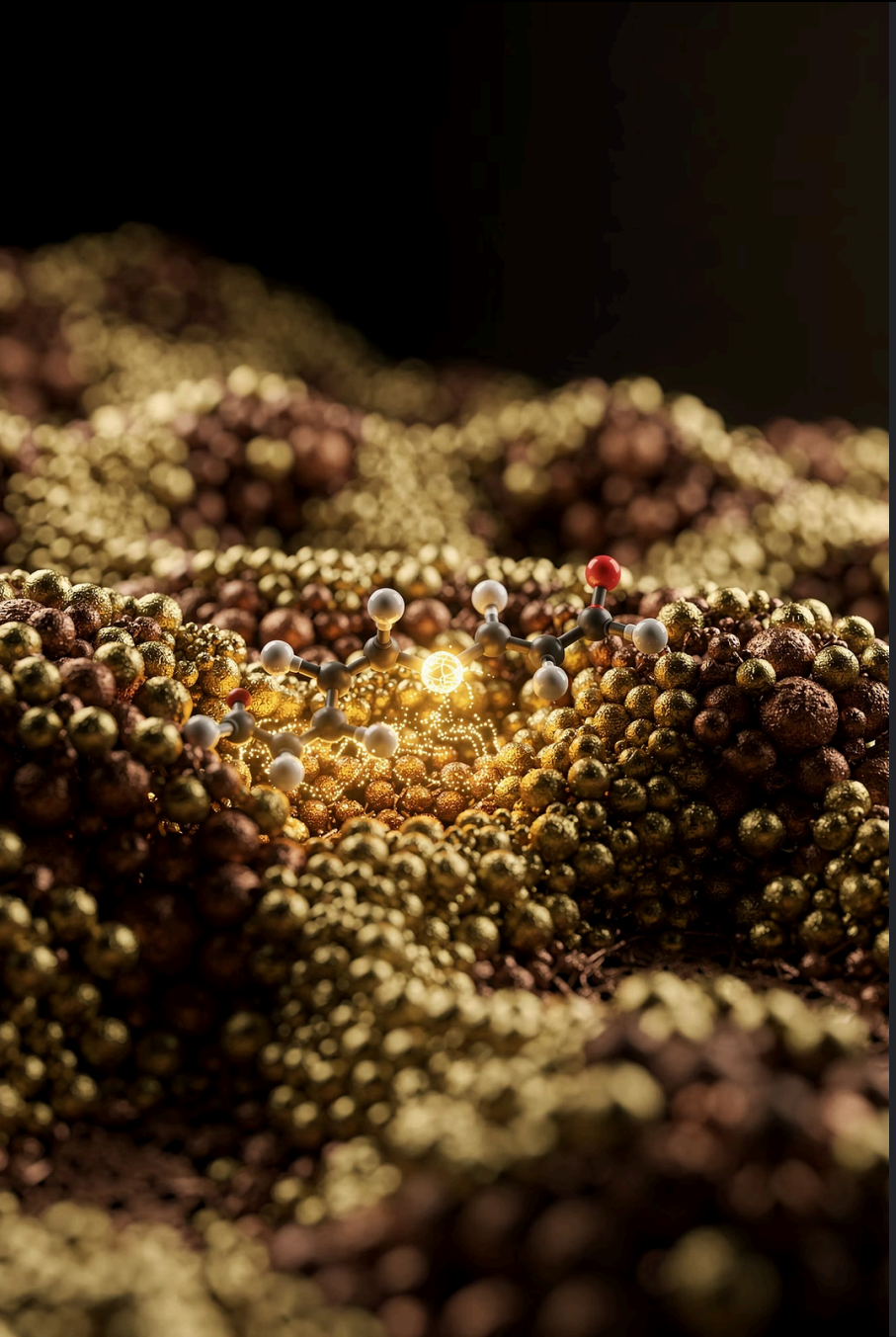
## Polimerleşme

VCM molekülleri uç uca eklenerek (radikalik polimerleşme) devasa zincirler oluşturur

03

## PVC Ürünleri

Ortaya çıkan **PVC**: Su boruları, kan torbaları, kablo yalıtımı, kredi kartları



# Katalizörün Dönüşümü: Cıvadan Altına

Tarihsel olarak VCM üretiminde cıva klorür ($HgCl_2$) katalizörü kullanılmıştır.

## Cıvanın Tehlikesi

Cıva, çevre ve insan sağlığı için ciddi bir tehdittir

## Altın Katalizör

Araştırmalar, nano boyutta işlenmiş **altın (Au)** bazlı katalizörlerin bu işi çok daha temiz, düşük sıcaklıkta ve verimli yaptığını ortaya koymuştur

## Nano Ölçekte Devrim

Yüzyıllarca "tepkimeye girmeyen soy metal" olarak bilinen altın, nano ölçekte alkinlerin pi bağlarını aktive eden bir görevli olarak çalıştırılır

# Oksi-Asetilen Alevi: Yoğun Enerji, Yoğun Isı

Asetilen oksijenle yakıldığında, bilinen en sıcak gaz alevlerinden biri oluşturulur: yaklaşık 3000–3500 °C.

### İç Koni

En yüksek sıcaklık, göz kamaştırıcı beyaz renk

### Dış Zarf

Mavimsi renk

### Enerji Dönüşümü

C≡C bağlarında depolanmış kimyasal enerji ısı ve ışığa dönüştürülür; çeliği bile yumuşatacak güce ulaşılır

# Doğanın Kimya Laboratuvarları: Deniz Canlıları

Bazı deniz algleri ve süngerler, savunma amacıyla halojenli organik bileşikler üretirler.

## Halojen Sentezi

Deniz suyundaki klorür ve bromür iyonlarını alıp kendi sentezledikleri alkin iskeletlerine eklerler

## Vanadyum Bromoperoksidaz

Bu işlemi yapan enzimler, laboratuvarda çok zor gerçekleştirilen tepkimeleri suyun içinde ve oda sıcaklığında yürütür

## Asetilen Hidrataz

*Pelobacter acetylenicus* bakterisi bu enzimiyle asetileni besin olarak kullanır; merkezinde biyolojik sistemlerde son derece nadir rastlanan **Tungsten (W)** atomu bulunur

# Atomların İtaatkârlığı: Kuralların Arkasındaki Anlam

Markovnikov kuralı, Keto-Enol dengesi, Anti katılma geometrisi — bunların hepsi atomların "karar verdiği" şeyler değildir.

## İrade Yok

Karbon atomu, bir hidrojen atomunu "seçerken" kendi iradesini kullanmaz

## En Düşük Enerji Yolu

Atomlar, kendileri için belirlenmiş en düşük enerjili yolu izlerler — tıpkı nehrin yerçekimiyle vadileri takip etmesi gibi

## Seçicilik (Regioselectivity)

"Seçicilik" dediğimiz şey, atomun önceden çizilmiş enerji patikasını izlemesinden ibarettir

> 🤔 **Neden düşünelim?** Matematik bilmeyen, gözü kulağı olmayan bu atomlar, Markovnikov kuralına sanki bir emir almışçasına nasıl uyuyor?

# Emniyet Sistemleri: Reaktivitenin Önündeki Engeller

Alkinlerin, yüksek enerjilerine rağmen, alkenlere kıyasla daha yavaş tepkime vermesi ilk bakışta bir eksiklik gibi görünebilir.

### Güvenlik Bariyeri

Oysa bu yavaşlık, biyolojik sistemlerde ani ve kontrolsüz tepkimeleri önleyen bir güvenlik bariyeridir

### Aktivasyon Enerjisi

Aktivasyon enerjisi engelleri olmasaydı, vücudumuzdaki moleküller kontrolsüz tepkimeye girerek bozunabilirdi

### Koruma Sistemi

Reaktivitenin önündeki her engel, aynı zamanda yaşamın güvenliği için kurulmuş bir koruma sistemidir

# Dersin Özeti: Alkinlerin Dünyasında Ölçü ve Nizam

Alkinlere katılma tepkimelerinde incelediğimiz her mekanizma, birbirine bağlı bir bütünün parçalarıdır.

### sp Hibritleşmesi

Lineer geometri → pi bağlarının reaktivitesi

### Markovnikov Kuralı

Karbokatyon kararlılığı → enerji ekonomisi

### Keto-Enol Dengesi

DNA kararlılığı → genetik bilginin korunması

### PVC ve Deniz Enzimleri

Aynı alkin kimyası, farklı ölçeklerde işler

> Atomlar kendilerine yüklenen görevleri yerine getiren kusursuz işçilerdir; ortaya çıkan eser ise yaşamın kendisidir.